



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re the Application of )  
)  
)

SCHMAUS et al. )  
)  
)

Art Unit: 1764

Serial No. 09/922,162 )  
)  
)

Examiner: Unknown

Filed: August 6, 2001 )  
)

For: DISTILLATION OF STYRENE

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 100 38 349.1

Filed: August 5, 2001

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

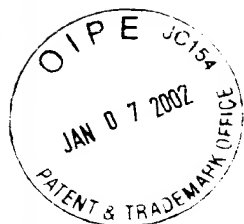
*H B Keil*

Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967  
Attorney for Applicants

RECEIVED  
JAN 11 2002  
TC 1700

1101 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100  
HBK/mks

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 38 349.1  
**Anmeldetag:** 05. August 2000  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Destillation von Styrol  
**IPC:** C 07 C 7/04

RECEIVED  
JAN 11 2002  
TC 1700

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Juli 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Destillation von vinylaromatischen Monomeren  
5 in Gegenwart von 4-tert.-Butylcatechol (TBC) und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß keine aromatische Nitro- oder Aminverbindung in wirksamen Mengen zugegen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
10 vinylaromatisches Monomer Styrol eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 4-tert.-Butylcatechol zusammen mit dem vinylaromatische Monomer der Destillationsapparatur zugeführt wird, wobei die  
15 Konzentration im Sumpf der Destillationsapparatur im Bereich von 200 bis 15000 ppm 4-tert.-Butylcatechol, bezogen auf das vinylaromatische Monomer beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, daß die Destillation im Vakuum bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 125°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß ein Sauerstoff enthaltendes Gas über eine Gasdusche in den Destillationssumpf eindosiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß ein Sauerstoff enthaltendes Gas auf der Saug-  
30 seite einer vor der Destillationsapparatur angebrachten Umwälzpumpe zudosiert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Sauerstoff in einer Menge von 0,01 bis  
0,5 Gew.-%, bezogen auf die zugeführte Menge an vinyl-  
35 aromatischem Monomer, zugeführt wird.

40

## Verfahren zur Destillation von Styrol

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Destillation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart von 4-tert.-Butylcatechol und Sauerstoff.

- 10 Um die Lagerstabilität zu erhöhen wird Styrol üblicherweise mit 10 bis 20 ppm 4-tert.-Butylcatechol (TBC) inhibitiert und in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff gelagert.

- Zur Verhinderung der Polymerisation während der Destillation sind  
15 beispielsweise Schwefel, Nitrophenole und Nitroxylverbindungen bekannt.

- Die WO 96/16921 beschreibt die Verlängerung der Inhibitionszeit bei der Destillation von Styrol in Gegenwart von Nitroxyl-  
20 inhibitoren und geringe Mengen an Sauerstoff.

- Synergistische Inhibitormischungen aus 2,6-Dinitro-p-Cresol und Phenylendiamin bzw. 4-tert.-Butylcatechol sind in der US 4,468,343 bzw. aus Phenothiazine, 4-tert.-Butylcatechol und  
25 2,6-Dinitro-p-Cresol in der US 4,466,904 beschrieben. Diese Polymerisationsinhibitorsysteme werden in Gegenwart von Sauerstoff eingesetzt.

- Die für die Destillation von Styrol beschriebenen Inhibitorsysteme besitzen eine verhältnismäßig hohe Toxizität oder sind  
30 relativ teuer.

- Aufgabe der Erfindung war es daher, ein kostengünstiges Verfahren zur Destillation von Styrol zu finden. Des weiteren sollte ein  
35 günstiges und effektives Verfahren zur Entstabilisierung und Reinigung von Styrol, das für den Transport mit 4-tert-Butylcatechol versetzt wurde, gefunden werden.

- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Destillation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart von 4-tert.-Butylcatechol (TBC) und Sauerstoff gefunden, wobei keine aromatische Nitro- oder Aminverbindung in wirksamen Mengen zugegen ist.  
40

- Als vinylaromatisches Monomere können beispielsweise Styrol, a-Methylstyrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Styrolsulfonsäure oder Mischungen davon eingesetzt werden. Bevorzugt wird das  
45 Verfahren zur Destillation von Styrol eingesetzt.

## 2

Zur Destillation können die üblichen Destillationsapparaturen, wie mehrbödige, gefüllte oder ungefüllte Destillationskolonnen eingesetzt werden. Für die Entstabilisierung und Reinigung von Styrol, das für den Transport mit 4-tert-Butylcatechol versetzt wurde, ist in der Regel eine Destillationskolonne mit einem Boden oder ein einfacher Verdampfer ausreichend.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird des 4-tert.-Butylcatechol (TBC) zusammen mit dem vinylaromatische Monomer der Destillationsapparatur zugeführt wird. Bevorzugt liegt die Konzentration von 4-tert.-Butylcatechol im Sumpf der Kolonne im Bereich von 100 bis 15000 ppm, insbesondere von 5000 bis 10000 ppm, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.
- Zusätzlich zu 4-tert.-Butylcatechol können die üblicherweise für die Destillation von Styrol eingesetzten Polymerisationsinhibitoren zugegeben werden. Beispiele hierfür sind Nitroxylinhibitoren, insbesondere sterisch gehinderte Nitroxylverbindungen wie in WO 96/16921 beschrieben. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß der Zusatz weiterer Polymerisationsinhibitoren üblicherweise nicht notwendig ist.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 125°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 80°C durchgeführt.

- Da der gegebenenfalls im Styrol gelöste Sauerstoff unter den genannten Destillationsbedingungen schnell verbraucht wird, sollte der Destillationsapparatur zusätzlich Sauerstoff zugeführt werden, beispielsweise durch Dosierung eines Sauerstoff enthaltendes Gases über eine Gasdusche in den Destillationssumpf.

- Eine bessere Verteilung des Sauerstoffes im vinylaromatischen Monomeren wird jedoch erreicht, wenn reiner Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gas, beispielsweise Luft, in die Zufuhr zur Destillationsapparatur untergemischt wird. Bevorzugt wird ein Sauerstoff enthaltendes Gas auf der Saugseite einer vor der Destillationsapparatur angebrachten Umwälzpumpe zudosiert. Diese Dosierung hat den zusätzlichen Vorteil, daß die Polymerisation inhibiert wird, bevor das vinylaromatische Monomer in Kontakt mit den heißen Oberflächen des Wärmetauschers treten kann. Der Sauerstoff kann auch an verschiedenen Stellen zudosiert werden.

## 3

Die Menge des zugeführten Sauerstoffes richtet sich nach der Polymerisationsneigung des verwendeten Monomeren und den Destillationsbedingungen. Die Menge darf auf jeden Fall nicht so hoch sein, daß ein explosives Monomer/Sauerstoff-Gemisch erreicht wird. Zweckmäßigerweise wird der Sauerstoff in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die zugeführte Menge an vinylaromatischem Monomer, zudosiert.

Es hat sich gezeigt, dass durch diese Maßnahme der Polymeranteil im Sumpf deutlich reduziert werden kann. Er liegt nun nach Zugabe von Sauerstoff üblicherweise unter 1,2 %, was einem Verlust von weniger als 0.1 Gew.-%, bezogen auf das Monomere im Zulauf, entspricht.

## 15 Vergleichsversuch

Eine Kolonne mit einem Boden wurde mit einem Zulauf von 20 t/h monomerem Styrol, das mit 15 ppm 4-tert.-Butylcatechol (TBC) stabilisiert war, betrieben. Stündlich wurden 450 t des Sumpfgemisches, das 6000 ppm 4-tert.-Butylcatechol (TBC) enthielt, über eine Umwälzpumpe über einen Verdampfer im Kreis geführt. Der Verdampfer wurde bei einer Temperatur von 86°C betrieben. Innerhalb 3 Tagen stieg der über den Feststoffgehalt ermittelte Polystyrolgehalt im Sumpf des Verdampfers auf über 25 Gew.-% an.

## 25

## Beispiel

Unter den gleichen Bedingungen wie im Vergleichsversuch wurde auf der Saugseite der Umwälzpumpe stündlich 500 kg Luft zugegeben. Der Polystyrolgehalt im Sumpf betrug konstant weniger als 1,2 Gew.-%.

## 35

## 40

## 45

## Verfahren zur Destillation von Styrol

## Zusammenfassung

5

Ein Verfahren zur Destillation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart von 4-tert.-Butylcatechol (TBC) und Sauerstoff, wobei keine aromatische Nitro- oder Aminverbindung in wirksamen Mengen zugegen ist. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Ent-

10 stabilisierung und Reinigung von zum Transport mit 4-tert.-Butylcatechol (TBC) stabilisiertem Styrol.

15

20

25

30

35

40

45